

on chelation. The complex formation with *trans*-1,2-diaminocyclohexane-tetraacetate ion as ligand is accompanied with a greater change in entropy and a more positive change in enthalpy than with ethylenediamine-tetraacetate ion.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

210. Dimethylformamid-Solvate von Metallperchloraten

von **W. Schneider**

(7. VI. 63)

Dimethylformamid (DMF) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für eine ganze Reihe von Metallsalzen¹⁾. Hohe Löslichkeit stellt sich ein, wenn beispielsweise das Kation ein grosses, das Anion ein kleines Verhältnis von Ladung zu Ionenradius besitzt. So ergeben sich für die Iodide der seltenen Erden bei 25° Sättigungskonzentrationen von ca. 0,5 FG/l²⁾. Hydratisierte und wasserfreie Perchlorate einer ganzen Reihe von Metallen lösen sich ebenfalls spielend in Dimethylformamid, und die Metall-Ionen enthalten in der ersten Koordinationssphäre ausschliesslich Solvenspartikeln als Liganden. Dies geht schon aus der Zusammensetzung von festen Solvaten hervor, von denen wir eine Anzahl dargestellt haben. Tabelle 1 gibt Zusammensetzung und Analysendaten für Verbindungen, die alle ausgehend von wässrigen Lösungen bzw. Hydraten der Metallperchlorate erhalten worden sind.

Tabelle 1. *Zusammensetzung und Analysendaten kristalliner DMF-Solvate von Metallperchloraten*

Solvat	Metall- und Stickstoff-Gehalt (in Proz.)			
	M		N	
	gef.	ber.	gef.	ber.
Cr (ClO ₄) ₃ , 6DMF	6,47	6,59	10,5	10,65
Mn(ClO ₄) ₂ , 6DMF	8,95	8,82	12,3	12,14
Fe (ClO ₄) ₃ , 6DMF	7,00	7,04	10,4	10,60
Co (ClO ₄) ₂ , 6DMF	8,36	8,46	12,0	12,07
Ni (ClO ₄) ₂ , 6DMF	8,37	8,43	12,0	12,07
Cu (ClO ₄) ₂ , 4DMF	11,43	11,45	10,0	10,10
Zn (ClO ₄) ₂ , 6DMF	9,20	9,30	11,9	11,96
Be (ClO ₄) ₂ , 4DMF (Cl:	14,2	14,19)	11,04	11,16
Al (ClO ₄) ₃ , 6DMF	3,48	3,51	11,0	11,01
Ga (ClO ₄) ₃ , 6DMF	8,57	8,65	10,6	10,50

¹⁾ Qualitative Angaben für Perchlorate der ersten Übergangsreihe: R. T. PFLAUM & A. I. POPOV, *Analyt. chim. Acta* **73**, 165 (1955); für Halogenide derselben Metalle: L. I. KATZIN, *J. chem. Physics* **36**, 3034 (1962); für Halogenide und Nitrate der Alkali- und Erdalkalimetalle: G. H. BROWN & R. AL-URFALI, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2113 (1958). Quantitative Angaben für MgCl₂: D. COOK, *Canad. J. Chemistry* **38**, 2143 (1960); für MgCl₂ und MgBr₂ bei variablem Wassergehalt: H. J. BITTRICH, W. GAUBE & R. LANDSBERG, *J. prakt. Chem.* **72**, 198 (1961).

²⁾ T. MOELLER & V. GALASYN, *J. inorg. nucl. Chemistry* **72**, 259 (1960).

Die Solvate von Mn^{II} , Ni^{II} und Cu^{II} zeigen praktisch dieselben Farben wie die entsprechenden Hydrate. Das Co^{II} -Salz ist purpurrot, das Cr^{III} -Salz ist blaugrün und löst sich in Dimethylformamid zur grünen Lösung, entspricht also etwa dem Trisoxalat, und das Fe^{III} -Salz ist grüngelb, seine Lösung in Dimethylformamid gelb. Die von SCHLÄFER³⁾ beschriebenen analogen Dimethylsulfoxid(DMSO)-Solvate weisen dieselben Farbtönungen auf und sind auch nach derselben Methode dargestellt worden^{3a) 3c)}. Die Solvatations- und Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in der wasserhaltigen Dimethylformamid-Lösung der Metallperchlorate gestatten eine Abreicherung des Wassers über die Dampfphase (siehe experimenteller Teil). Die Solvate der zweiwertigen Metalle zerfließen an feuchter Luft und tauschen im Wasser Dimethylformamid bedeutend rascher aus als jene von Al^{III} , Cr^{III} und Fe^{III} . Das DMF-Solvat von Cr^{III} ist wie das DMSO-Solvat schwerlöslich in Wasser. Das Lösungsspektrum in Wasser ist identisch mit demjenigen in Dimethylformamid. Das Fe^{III} -Salz löst sich bei Raumtemperatur nur langsam in verdünnter Perchlorsäure unter Beibehaltung der gelben Farbe. Dabei wird ein Teil der Liganden gegen Wasser ausgetauscht, was aus dem (pH-abhängigen) Lösungsspektrum hervorgeht. In saurer Lösung rücken die Banden im langwelligen und ultravioletten Bereich gegen kürzere Wellenlängen und liegen zwischen denjenigen der reinen DMF- und Aquo-Komplexe. Ein Solvat des zweiwertigen Quecksilbers kann ausgehend von wässrigen Lösungen nicht dargestellt werden, da im notwendigerweise stark sauren Medium während der Abreicherung des Wassers Reduktion zu Hg^{I} , bzw. metallischem Hg erfolgt. Man hat allgemein zu beachten, dass in perchlorsauren Dimethylformamid-Lösungen Zersetzungsreaktionen erfolgen. (Vor dem Erhitzen derselben oder von Metallperchlorat-Lösungen muss gewarnt werden.)

Bei allen präparativ gewonnenen Solvaten ist der Sauerstoff des Dimethylformamids Ligandatomb, und die Zentral-Ionen befinden sich im selben Sinne in oktaedrischer Umgebung, wie in den Hydraten. Dies geht eindeutig aus den in Tabelle 2 angegebenen Absorptionsmaxima der in wasserfreiem Dimethylformamid gelösten Solvate hervor⁴⁾. Zum Vergleich sind auch die Maxima der Aquo-^{5) 6a) 6b)} und DMSO-Komplexe^{3c)} angegeben.

Die Koordination mit Sauerstoff ist auf Grund des hohen Dipolmomentes (3,86 D)^{7a)} zu erwarten, wenn man die Lage des Dipolvektors bezüglich der Bindungsrichtungen berücksichtigt. Bekanntlich erhält man das Dipolmoment von Carbonamidgruppen nahezu durch vektorielle Addition der Momente von C-NR₂ und C=O^{7b)}. Ausserdem hat man z. B. aus Spektren von Harnstoffkomplexen der

³⁾ a) H. L. SCHLÄFER & W. SCHAFFERNICHT, *Angew. Chem.* 72, 618 (1960); b) H. L. SCHLÄFER & H. P. OPITZ, *Z. anorg. allg. Chem.* 313, 178 (1961); c) *iidem*, *Z. Elektrochem.* 65, 372 (1961).

⁴⁾ a) Die Spektren von Ni^{II} sind kürzlich anderorts auch angegeben worden: R. S. DRAGO, D. M. MEEK, M. D. JOESTEN & R. LA ROCHE, *Inorg. Chemistry* 2, 124 (1963); b) Summarischer Kommentar zu Reflexionsspektren von Co^{II} , Ni^{II} und Cu^{II} : T. MORTIA, *Suomen Kem.* 35 B, 169 (1962).

⁵⁾ J. K. JÖRGENSEN, *Advances chem. Physics* 5, 85 (1963).

⁶⁾ a) C. K. JÖRGENSEN, «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon 1962, Kap. 7 und 8; b) *idem*, «Orbitals in Atoms and Molecules», Academic Press 1962, Kap. 8; c) *idem*, *Progr. inorg. Chemistry* 4, 73 (1963); d) C. J. BALLHAUSEN, «Ligand Field Theory», McGraw-Hill, 1962.

⁷⁾ a) M. H. HUTCHINSON & L. E. SUTTON, *J. chem. Soc.* 1958, 4382; b) W. W. BATES & M. E. HOBBS, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 2151 (1951).

Tabelle 2. *Lichtabsorption von Komplex-Ionen* [MA_6] $^{3+}$: $A = DMF; H_2O; DMSO$
 Bandenmaxima in $m\mu$ und KK ($= 1000 \text{ cm}^{-1}$); Schultern in Klammern. Δ in KK; β -Werte^{a)}
 nach JÖRGENSEN^{6c)}

Zentral-Ion	DMF $m\mu$	KK	H_2O ⁵⁾ KK	DMSO ³⁾ KK	Zuordnung
Cr ^{III}	692	14,45	(15,0)	(14,3)	$^2\Gamma_3$
	592	16,9	17,4	15,9	$^4\Gamma_5$
	422	23,7	24,6	22,5	a $^4\Gamma_4$
	Δ	16,9	17,4	15,9	
	β_{35}	0,74	0,79	0,74	
	β_{55}	0,80	0,84	0,80	
Mn ^{II}	537	18,6	18,9	19,6	a $^4\Gamma_4$
	437	22,9	23,1	23,6	a $^4\Gamma_5$
	406	24,6	24,95; 25,3	25,3; 25,9	$^4\Gamma_1$, a $^4\Gamma_3$
	360	27,8	28,0	27,9	b $^4\Gamma_5$
	341	29,3	29,75	29,15	b $^4\Gamma_3$
	302	33,1	32,95	31,4	b $^4\Gamma_4$
	Δ	$\sim 8,5$	$\sim 8,5$	$\sim 8,2$	
	β_{35}	0,92	0,93	0,94	
Fe ^{III}	872	11,5	12,6	11,7	a $^4\Gamma_4$
	(620)	(~ 16)	18,5	—	a $^4\Gamma_5$
	Δ	($\sim 14,3$) ^{b)}	14,3	12,5	
Co ^{II}	1280	7,8	8,1	7,4	$^3\Gamma_5$
	(650)	(15,4)	(16,0)	(14,6)	$^4\Gamma_2$?
	530 ^{c)}	18,6 ^{d)}	19,4 ^{d)}	18,7 ^{c)}	b $^4\Gamma_4$
		20,6 ^{d)}	21,5 ^{d)}	20,3 ^{c)}	
	Δ	8,9	9,3	8,5	
Ni ^{II}	1170	8,55	8,5	7,8	$^3\Gamma_5$
	735	13,6	13,8	13,0	} a $^3\Gamma_4$, $^1\Gamma_3$
	675	14,8	15,2	14,3	
	(460)	(21,8)	(22,0)	(18,5)	$^1\Gamma_5$
	400	25,0	25,3	24,1	b $^3\Gamma_4$
	Δ	8,55	8,5	7,8	
β_{35}	0,85	0,89	>0,85 <0,89		
Cu ^{II}	810	12,4	12,5	11,9	$^1\Gamma_{14}$, $^1\Gamma_{15}$

a) die β -Werte sind dimensionslose Zahlen

b) unter der Annahme $\beta = 0,72$ berechnet

c) experimentelle Maxima

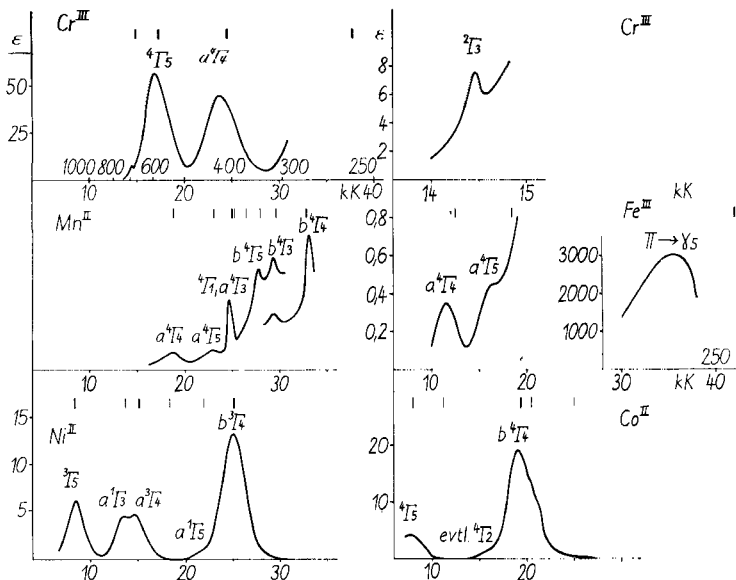
d) Komponentenmaxima, welche durch Zerlegung erhalten worden sind.

Übergangsmetalle⁵⁾ und Stabilitätsdaten für 1:1-Komplexe des Nitrilotriessigsäuremonoamids⁸⁾ Belege für die Koordination des Amidsauerstoffs. Kürzlich publizierte Absorptionsspektren von Ni^{II} und Cr^{III}-Komplexen einer Reihe von einfachen und substituierten Amid⁹⁾ weisen erwartungsgemäss dieselben Verhältnisse nach^{4a)}.

⁸⁾ G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG, W. SCHNEIDER & H. SENN, *Helv.* 38, 1147 (1955).

⁹⁾ Dimethylformamid, Methylformamid, N-Methylacetamid, N-Dimethylacetamid, N-Dimethylbutyramid.

Ausserdem hat man IR.-spektroskopische Belege (Erniedrigung der CO-Streckfrequenz) für einige DMF-Komplexe^{4b)10)}, und es ist an Hand von Kernresonanzspektren gezeigt worden, dass Dimethylformamid und Dimethylacetamid am Sauerstoff protoniert werden können¹¹⁾. Die vorliegenden Absorptionsspektren entsprechen einem allgemeinen empirischen Befund, wonach die Ligandfeldaufspaltungen weitgehend vom Ligandatom bestimmt werden und der Effekt formaler Ladungen, bzw. der Dipolmomente der isolierten Ligandgruppen, nicht in einfacher Weise in Rechnung gesetzt werden kann. Die Tab. 2 enthält die Ligandfeldparameter Δ und β , bzw. β_{35} und β_{55} , welche die Stellung des Liganden Dimethylformamid in der spektrochemischen, bzw. nephelauxetischen Reihe festlegen⁶⁾. Beide Parameter sind innerhalb der TANABE-SUGANO-Diagramme¹²⁾ (d. h. innerhalb des «expanded radial function model») definiert und in bekannter und umfangreich beschriebener Weise¹³⁾ unter Verwendung der Matrizen von TANABE & SUGANO¹²⁾ erhalten worden.



Absorptionsspektren der DMF-Komplexe in Dimethylformamid
 |: Bandenmaxima der Aquo-Komplexe. 1 KK = 1000 cm⁻¹

Man hat in der spektrochemischen Reihe (Abnahme von Δ) die Folge
 $H_2O \geq DMF > DMSO$,
 und in der nephelauxetischen Reihe (Abnahme von β):
 $H_2O > DMF$.

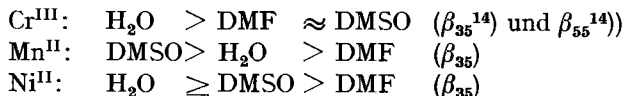
¹⁰⁾ {MgCl₂, 4DMF}: D. COOK, Canad. J. Chemistry 38, 2143 (1960); {TiCl₄, 2DMF}: J. ARCHAMBAULT & R. RIVEST, *ibid.* 36, 1461 (1958); {TiBr₄, 2DMF}, {TiJ₄, 4DMF}, {TiJ₄, 8DMF}, *ibid.* 38, 1331 (1960); {M(DMF)₆(ClO₄)₂}, M = Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, *Zit.* 4b).

¹¹⁾ G. FRAENKEL & C. FRANCONI, J. Amer. chem. Soc. 82, 4478 (1960).

¹²⁾ a) Y. TANABE & S. SUGANO, J. physic. Soc. Japan 9, 753 (1954); b) J. S. GRIFFITH, «Theory of Transition Metal Ions», Cambridge 1961.

¹³⁾ Siehe 6); daselbst umfangreiche Literaturangaben.

Die Stellung von Dimethylsulfoxid ist im Falle von



Es ist festzuhalten, dass die Unterschiede in den β -Werten innerhalb von wenigen Prozenten liegen.

Eine nähere Betrachtung der in Tabelle 2 und Figur enthaltenen Daten veranlasst zu folgenden ergänzenden Bemerkungen:

Cr^{III}: Die Interkombinationsbande (${}^4I_2 \rightarrow {}^2I_3$) bei 692 $m\mu$ tritt im DMF-Komplex deutlicher hervor als im Aquokomplex (667 $m\mu$).

Mn^{II}: In der schmalen Bande bei 406 $m\mu$ lässt sich im Gegensatz zum Aquokomplex (400 $m\mu$; 395 $m\mu$) auf der kurzwelligen Seite keine Schulter erkennen.

Co^{II}: Die Struktur der Bande mit Maximum bei 530 $m\mu$ im DMF-Komplex tritt deutlicher hervor als beim Aquokomplex und entspricht eher derjenigen, die McCCLURE¹⁵⁾ für das Kristallspektrum des $\{\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}$ gefunden und als Superposition von drei Banden interpretiert hat. Die analytische Approximation des Kurvenverlaufs als Superposition zweier GAUSS-Kurven¹⁶⁾ gleicher Halbwertsbreite ergibt für DMF- und Aquo-Komplex bessere Übereinstimmung auf der langwelligen Seite und deutet auf eine Bande sehr geringer Intensität am unteren Teil der Hauptbande(n) auf der kurzwelligen Seite¹⁷⁾. Die analoge Bande zu letzterer wurde im Spektrum des DMSO- und Aquo-Komplexes bei ca. 420 $m\mu$ bzw. ca. 400 $m\mu$ festgestellt. Man hat also auch beim DMF-Komplex die im Spektrum hervortretenden Effekte der Deformation des Koordinationsoktaeders und der Spin-Bahnkopplung¹⁸⁾.

Ni^{II}: Die Doppelbande mit Maxima bei 675 und 735 $m\mu$ von nahezu derselben Höhe entspricht im Rahmen der Interpretation von JÖRGENSEN¹⁹⁾ einer Vermischung der Termfunktionen 3I_4 (F) und 1I_3 (D) in nahezu gleichen Anteilen (d.h. dem minimalen Termabstand im Orgel-Diagramm, Fig. 5 von Zit.^{19a)}). Die Untersuchung des Kurvenverlaufs nach der Methode von PREUSS & ESCARFAIL¹⁷⁾ zeigt, dass die scheinbare Doppelbande analytisch nicht befriedigend als Überlagerung zweier GAUSS-Kurven gleicher Halbwertsbreite dargestellt werden kann und dass auch die Darstellung als Überlagerung zweier GAUSS-Kurven verschiedener Halbwertsbreiten ungenügend ist²⁰⁾. Der Kurventeil unterhalb 680 $m\mu$ ist in guter Näherung eine GAUSS-Kurve.

Die erwähnten Solvate enthalten offensichtlich DMF-Komplexe mit Koordinationszahlen 4 oder 6, und die Metall-Ionen befinden sich in «wasserähnlicher» nächster Umgebung, wobei jedoch die Komplexe eine «wasserunähnliche» Peripherie besitzen. Es ist deshalb nicht erstaunlich, dass z. B. die Hexasolvate des Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II} und Cu^{II} in Methylenchlorid in Lösung gehen. Alle Verbindungen der Tab. 1 lösen sich auch gut und rasch in Acetonitril. Dabei zeigen die Absorptionsspektren der Übergangsmetallsalze partiellen Ersatz von Dimethylformamid durch CH₃CN an,

¹⁴⁾ Definition siehe 6c).

¹⁵⁾ O. G. HOLMES & D. S. McCCLURE, J. chem. Physics 26, 1686 (1957).

¹⁶⁾ C. K. JÖRGENSEN, Acta chem. scand. 8, 1495 (1954).

¹⁷⁾ Wir haben diese Zerlegung nach der graphischen Methode von L. G. PREUSS & J. P. ESCARFAIL, Nuclear Instruments and Methods 9, 212 (1960), durchgeführt. Diese gibt rasch Aufschluss, in welchen Gebieten die Kurve durch eine GAUSS-Kurve approximiert wird und ob die Komponenten gleiche Halbwertsbreiten haben.

¹⁸⁾ C. K. JÖRGENSEN, Acta chem. scand. 9, 397 (1955); C. J. BALLHAUSEN, 6d), S. 257; S. KOIDE, Philos. Mag. 4, 243 (1959).

¹⁹⁾ C. K. JÖRGENSEN, a) Acta chem. scand. 9, 1362 (1955); b) *ibid.* 10, 887 (1956).

²⁰⁾ Siehe in diesem Zusammenhang die Bemerkung in Zit. 6b), S. 112, wonach die Bande prinzipiell eine Superposition von zwei schmalen Komponenten auf einer dritten breiteren darstellen muss, die selbst nach GRIFFITH^{12b)} den Übergang zu drei nahe beieinanderliegenden Niveaux entsprechen sollte. Der minimale Termabstand des untersten und obersten Niveau sollte nach der Theorie $\zeta \sqrt{6}$ betragen (Zit.^{12b)}, S. 307). Mit dem von OWEN, Proc. Roy. Soc. A 227, 189 (1955), angegebenen Wert $\zeta'' = 540 \text{ cm}^{-1}$ für Ni(H₂O)₆²⁺ würde dies einen Termabstand von ca. 1300 cm^{-1} ergeben; der experimentell erhaltene Abstand der Maxima beträgt 1200 cm^{-1} .

der sich in Verschiebungen der Maxima nach kürzeren Wellenlängen hin bemerkbar macht, wie es die spektrochemische Reihe $\text{CH}_3\text{CN} > \text{H}_2\text{O} > \text{DMF}$ ²¹⁾ verlangt. Es ist auch nicht überraschend, dass alle von uns dargestellten Perchloratsolvate in flüssigem Ammoniak bis zu hohen Konzentrationen hinauf löslich sind; in grosser Verdünnung liegen die Kationen als die höchsten Ammin-komplexe vor, in konzentrierteren Lösungen jedoch besitzen sie eine gemischte Ligandhülle.

Experimenteller Teil

Darstellung der Solvate. Man ist allgemein von stark konzentrierten wässrigen Lösungen der Metallperchlorate ausgegangen, die man unter guter Durchmischung zu gekühltem DMF tropfen liess. (Exotherme Reaktion; 10–12 Mol DMF pro FG Metallperchlorat.) Die wässrigen Lösungen enthielten einen der Acidität des Aquo-Ions angepassten Überschuss an Perchlorsäure, der im Falle des Fe^{III} und Ga^{III} ($\text{p}K_1$ ca. 3) speziell wichtig ist, damit die Hydroxokomplexe unterdrückt werden können und vollständiger Ersatz des Wassers gewährleistet ist. (Man kann natürlich auch von den festen Hydraten ausgehen und diese in kleinen Mengen in DMF eintragen, muss dann aber zur Darstellung der Fe^{III} - und Ga^{III} -Verbindung dem DMF genügend wässrige HClO_4 zugeben. Eine wirkungsvolle Kühlung ist in diesen Fällen speziell angezeigt.) Anschliessend hat man am Rotationsverdampfer bei einer Temperatur $\leq 40^\circ$ bei laufender Pumpe Wasser entfernt. (Das Entfernen des Wassers durch Sieden der Dimethylformamid-Lösung bei Atmosphärendruck ist nicht angezeigt. Die Solvate explodieren bei Erhitzen mit höchster Brisanz. Speziell gefährlich scheinen perchlorathaltige Metallösungen in Dimethylformamid bei Gegenwart von Eisen zu sein.) Im Laufe der Abreicherung des Wassers oder bei Abkühlen nach Entfernen der Hauptmenge kristallisieren die Solvate aus; das Chromsalz fällt erst im Laufe von mehreren Wochen aus. Man hat alle Salze aus wasserfreiem Dimethylformamid umkristallisiert, dabei aber nur Temperaturen bis ca. 80° und für kürzere Zeiten angewendet, d. h. auf totale Sättigung verzichtet. Die abgenutzten Kristalle wurden ohne Waschen mit einem anderen Lösungsmittel im Vakuumexsikkator über Silicagel aufbewahrt. Anhaftendes Lösungsmittel kann auch im Hochvakuum abgepumpt werden.

Bei Kristallisation unterhalb Raumtemperatur erhält man ein Solvat des Mn^{II} , welches wahrscheinlich die Zusammensetzung $\{\text{Mn}(\text{DMF})_7(\text{ClO}_4)_2\}$ besitzt, jedoch im Vakuum 1 DMF verliert. Auch Cu^{II} liefert ein kristallines Solvat, welches mehr als 6 DMF pro Metall-Ion enthält, dann aber beim Abpumpen unter Verwittern vorerst in das Hexasolvat und bei schwachem Erwärmen schliesslich in das Tetrasolvat übergeht.

Analysen. Die Metalle hat man durch komplexometrische Titration bestimmt. Zur Stickstoffbestimmung hat man die Solvate mit konzentrierter Schwefelsäure vorerst in der Kälte behandelt und nach Abklingen der SO_2 -Entwicklung zur vollständigen Zersetzung des Dimethylformamids erwärmt. Das Amin hat man nach Standardmethoden freigesetzt und acidimetrisch bestimmt.

Absorptionsspektren. Diese wurden mit einem registrierenden OPTIKA-Spektrophotometer (Modell CF 4 N) aufgenommen; als Lösungsmittel hat man gereinigtes DMF verwendet.

Ausgangsprodukte. Zur Herstellung der wässrigen Metallperchlorat-Lösungen ist man von reinsten Oxiden, Carbonaten, Metallen und Perchlorsäure des Handels ausgegangen (FLUKA, BDH, MERCK). Das Hydrat des Chromperchlorates hat man ausgehend von Chromsäure durch Reduktion mit Wasserstoffperoxid in perchlorsaurer Lösung hergestellt. Dimethylformamid des Handels wurde durch Destillation in einer Füllkörperkolonne (Länge 70 cm; innerer Durchmesser 20 mm; V4A-Stahlwendeln) bei ca. 80 Torr gereinigt. Druckkonstanz und automatische Nachregulierung des Rücklaufverhältnisses garantierten eine Temperaturkonstanz von mindestens $\pm 0,1^\circ$ für die Mittelfraktion.

Für diese Untersuchungen standen uns Mittel aus dem ROBERT-GNEHM-Fonds sowie dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 1940) zur Verfügung. Herr Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH sei für sein Interesse an dieser Arbeit bestens gedankt.

²¹⁾ $\text{CH}_3\text{CN} > \text{H}_2\text{O} > \text{DMF}$, erstmals von SCHLÄFER & OPITZ^{2c)} mitgeteilt. Spektren von CH_3CN -Solvaten der Übergangsmetall-perchlorate von HATHAWAY mitgeteilt im Rahmen der 7. ICC. Siehe auch B. J. HATHAWAY & D. G. HOLAH, Proc. 7. ICC, Stockholm 1962, S. 47.

SUMMARY

The preparation of complex salts $\{M(\text{DMF})_6(\text{ClO}_4)_n\}$ ($M = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Al}^{\text{III}}, \text{Ga}^{\text{III}}; \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$) and $\{M(\text{DMF})_4(\text{ClO}_4)_2\}$ ($M = \text{Be}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$) is described, which involves simple replacement of water by dimethylformamide (DMF). Spectral data are given for the transition metal complexes. They clearly show that the carbonyl oxygen atom functions as donor atom. The spectra of dimethylformamide-, dimethylsulfoxide-, and aquo-complexes are compared.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

211. Bromokomplexe des Kupfers in Acetonitril

von **W. Schneider** und **A. v. Zelewsky**

(7. VI. 63)

Das Tatsachenmaterial der messenden Komplexchemie betrifft zur Zeit fast ausschliesslich Verhältnisse in wässrigen Lösungen¹⁾, während nur in Einzelfällen Koordinationsphänomene in organischen Medien mit einiger Gründlichkeit quantitativ untersucht worden sind²⁾. Dies mag teilweise auf methodischen Schwierigkeiten beruhen, indem die für wässrige Medien geeigneten Methoden nicht ohne weiteres übertragbar sind³⁾. Man hat organische Lösungsmittel bisher vorwiegend benützt, um Komplexe zu stabilisieren, die in wässrigem Medium nur bei höheren Ligandkonzentrationen erscheinen. Als Beispiel seien die Chlorokomplexe des Cu^{II} erwähnt, deren individuelle Bildungskonstanten in wässrigem Medium ≤ 1 betragen⁴⁾. Man hat Halogenokomplexe der ersten Übergangsreihe spektrophotometrisch u. a. in Alkoholen⁵⁾, Nitromethan⁶⁾, Dimethylsulfoxid⁷⁾, Dimethylformamid, Acetonitril und Tributylphosphat^{2) 8) 9)} nachgewiesen. In keinem dieser Medien ist aber ein vollständiger Satz von Bildungskonstanten oder die Zusammensetzung aller jener Komplexe eindeutig ermittelt worden, die darin in messbarer Konzentration auftreten. Wir berichten in dieser Arbeit über Untersuchungen,

¹⁾ J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH & L. G. SILLÉN, «Stability Constants», Spec. Publ. No 7, The Chemical Soc., London 1958.

²⁾ z. B. Arbeiten über Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe von Co^{II} in Acetonitril: L. I. KATZIN & E. GEBERT, J. Amer. chem. Soc. 72, 5464 (1950); W. LIBUS, Rockniki Chemii 34, 29 (1960); 35, 411 (1961); Proc. 7. ICCS, Stockholm 1962, S. 349; D. A. FINE, J. Amer. chem. Soc. 84, 1139 (1962).

³⁾ L. FISCHER, G. WINKLER & G. JANDER, Z. Elektrochem. 62, 1 (1958).

⁴⁾ J. BJERRUM, Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 22, No 18 (1946).

⁵⁾ E. M. KOSOWER, R. L. MARTIN & V. W. MELOCHE, J. Amer. chem. Soc. 79, 1509 (1957).

⁶⁾ N. S. GILL & R. S. NYHOLM, J. chem. Soc. 1959, 3997.

⁷⁾ F. A. COTTON & R. FRANCIS, J. Amer. chem. Soc. 82, 2986 (1960).

⁸⁾ a) C. FURLANI & G. MORPURGO, Z. physikal. Chem. (N.F.) 28, 93 (1961); b) C. FURLANI & A. FURLANI, J. inorg. nucl. Chemistry 19, 51 (1961); c) C. FURLANI & G. MORPURGO, Theor. chim. Acta 7, 102 (1963).

⁹⁾ M. BAAZ, V. GUTMANN, G. HAMPEL & J. R. MASAGUER, Mh. Chem. 93, 1416 (1962).